

К оценке избирательного возбуждения при рентгенофлуоресцентном анализе¹

***Ш.И. Дуймакаев, М.В. Потькало**

*Южный федеральный университет, Российская Федерация, 344090,
Ростов-на-Дону, ул. Р. Зорге, 5*

**Адрес для переписки: Шамиль Исхакович Дуймакаев. E-mail: DuimakaevSI@yandex.ru*

Поступила в редакцию 16 ноября 2014 г., после доработки – 14 декабря 2015 г.

Применительно к оценке относительного «чистого» вклада ϵ эффекта избирательного возбуждения элемента А предпринята попытка приближенного представления флуоресценции «мешающего» элемента В не в виде изотропного потока, а в виде потока, сконцентрированного под некоторым эффективным углом $\omega_{\text{эфф}}$ в направлении плоскости. При этом лучи падающий первичный, флуоресценция элемента В и перпендикуляр к поверхности образца в точке падения первичного луча лежат в этой плоскости. Названная возможность представления связана с отказом – в качестве «компенсации» – от введения в выражение для интенсивности флуоресценции мешающего элемента В традиционного сомножителя $(I_0/2) \cdot (I_0/4\pi R^2)$ (полусфера). Построенное приближение для оценки вклада эффекта избирательного возбуждения (как и формула В.Ю. Залесского, Г.В. Павлинского и Н.Ф. Лосева) совершенно симметрично относительно массовых коэффициентов ослабления первичного и флуоресцентного излучения. Этот вывод вполне закономерен, так как вклад ϵ избирательного возбуждения в одинаковой мере зависит от ослабления как первичного, так и флуоресцентного излучения. Необходимость установления эффективного угла $\omega_{\text{эфф}}$ является значительным недостатком развиваемого приближенного подхода. Поэтому нами предпринята попытка отказа от определения $\omega_{\text{эфф}}$ в случае массивных образцов. Интегрирование по углу ω в пределах от 0 до $\pi/2$ выражения для вклада избирательного возбуждения позволило получить формулу для оценки, уже не включающую угол ω . С помощью интеграла, отнесенного к величине интервала интегрирования, т.е. к величине $\pi/2$, дано точное определение действительного значения этой величины относительного «чистого» вклада $\epsilon^{\text{масс}}$ избирательного возбуждения в случае массивного образца. Результаты моделирования подтвердили корректность и эффективность развиваемого подхода.

Ключевые слова: рентгеновская флуоресценция элемента, ненасыщенный и насыщенный образец, избирательное возбуждение.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 1, pp. 23-33

DOI: 10.15826/analitika.2015.20.1.002

The estimation of selective excitation in X-Ray fluorescence analysis¹

***Sh.I. Duimakaev, M.V. Pot'kalo**

Southern Federal University (SFedU), ul. Zorge, 5, Rostov-na-Donu, 344090, Russian Federation

**Corresponding author: Shamil' I. Duimakaev, E-mail: DuimakaevSI@yandex.ru*

Submitted 16 November 2014, received in revised form 14 December 2015

First, a rough approach for estimation of relatively «pure» contribution of the selective excitation effect (ϵ) in x-ray fluorescence analysis has been proposed and substantiated. In this approach, exciting fluorescent radiation of element B was represented as a flux emitted by one elementary horizontal layer of the sample in the specific «effective» direction (with effective angle $\omega_{\text{эфф}}$) to the surface of another elementary horizontal

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на VIII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (г. Иркутск, 2014).
Article prepared on the basis of the report submitted to the VIII All-Russian Conference on X-ray analysis (Irkutsk, 2014).

layer in which exciting fluorescent radiation of element A was observed. The approach for the contribution estimation of the selective excitation effect (ϵ) was formulated, and similar to the formula of V.Iu. Zaleskii, G.V. Pavlinskii and N.F. Losev, it was strictly symmetric in regards to the mass attenuation coefficients of the primary radiation and the fluorescent radiation. This conclusion was quite natural because the contribution of the selective excitation effect (ϵ) depends the same on both the attenuation of primary and fluorescence radiation. It was obvious that the necessity of finding effective angle was a disadvantage of this early method. Thus, we undertook an attempt to eliminate the effective angle by integrating the expression for (ϵ) by angle ω . With this new approach some exact formulae of relatively «pure» contribution of the selective excitation effect (ϵ) was obtained. A mathematical model was used for testing of the approach. The results of the calculations for the massive (saturated) samples were in good agreement (in range of 3%) with the calculations performed with formulae of V.Iu. Zaleskii, G.V. Pavlinskii and N.F. Losev. The high adequacy for (ϵ) using the new method was achieved compared to the results obtained by the formula of named authors for massive (saturated) samples. The new approach was also extended for the unsaturated samples, and, similarly, the obtained results were in good agreement with results obtained by V.Iu. Zaleskii. The simplicity of the newly proposed approach created a generalization opportunity for the estimation of (ϵ) in x-ray fluorescent analysis of film on underlayers, heterogeneous samples and in other complex cases.

Keywords: x-ray fluorescence of element, saturated and unsaturated sample, enhancement effect.

Введение

Флуоресцентное рентгеновское излучение некоторых элементов пробы может поглощаться соответствующими уровнями атомов определяемого элемента А. Это приводит к увеличению интенсивности флуоресценции элемента А (т. н. эффект избирательного возбуждения [1-6]). Приближённое выражение для интенсивности избирательно возбуждённой рентгеновской флуоресценции получено М.А. Блохиным для случая монохроматического первичного излучения в 1951 г. [7]. Оно уточнено Дж. Шерманом [8, 9]. Величину вклада эффекта избирательного возбуждения одним из первых в мировой практике теоретически изучил В.Ю. Залесский [10]. В монохроматическом приближении возбуждения рентгеновской флуоресценции с интегрированием в цилиндрической системе координат им получены аналитические выражения для «насыщенного» и «ненасыщенного» образцов.

Та же конечная формула расчета величины эффекта для насыщенного образца в монохроматическом приближении с использованием более наглядной в данном случае сферической системы координат – в развитие работы [7] – получена авторами [2, 11]. Этот результат авторами [2, 11] обобщен и на случай полихроматического (смешанного) возбуждения флуоресценции. Так как величина вклада эффекта избирательного возбуждения оказалась весьма существенной, он исследовался в ряде последующих работ [12-17].

В [12] изотропное флуоресцентное излучение «мешающего» элемента представлено в виде ряда фиксированных направлений. Соответственно интеграл по угловой переменной заменен приближенной (квадратурной) формулой с несколькими ее узлами (абсциссами). В [13] установлено, что квадратурная формула, имеющая только один узел, обеспечивает хорошую (меньше 10 %) относительную точность расчета вторичной флуоресценции. Соответственно меньше 2 % – если 3 узла и меньше 1 % – если 4 узла. В [15] построены аналитические выражения для оценки величины эф-

фекта избирательного возбуждения при рентгенофлуоресцентном анализе (**РФА**) гетерогенных порошковых образцов. Предложенные выражения эффективно описывают зависимость интенсивности флуоресценции от размера частиц и химического состава порошковых образцов и позволяют проводить оценку эффекта избирательного возбуждения многокомпонентных порошковых сред. Настоящая работа является развитием идей работ [12, 13, 15] с целью построения простых в реализации выражений для расчета вторичной флуоресценции элемента ненасыщенного и насыщенного гомогенного образца, свободных от использования – в процессе оценки соответствующих интегралов – квадратурных формул.

Теоретические и численные оценки вклада эффекта избирательного возбуждения

Рассмотрим образец, состоящий из определяемого элемента А, «некоторого» элемента В и элементов наполнителя Н. В ряде случаев может оказаться, что линия j серии q' флуоресценции элемента В избирательно возбуждает q -уровень элемента А. При этом имеют место следующие неравенства [1]:

$$\lambda_1 < \lambda_{q'}^B < \lambda_j^B < \lambda_q^A < \lambda_i^A, \quad (1)$$

где λ_1 – длина волны монохроматического первичного рентгеновского излучения; $\lambda_{q'}^B$ и λ_q^A – длины волн q' - и q -краёв поглощения элементов В и А соответственно; λ_j^B и λ_i^A – длины волн линии j серии q' и линии i серии q элементов В и А соответственно. Все эти длины волн в рассматриваемом случае близки друг к другу. Линия i представляет собой аналитическую линию, используемую для определения элемента А.

При соблюдении неравенств (1) первичное рентгеновское излучение возбуждает одновременно оба элемента А и В. При этом происходит дополни-

тельное возбуждение флуоресценции элемента А, т.н. избирательное возбуждение. При этом создается «кажущееся» впечатление, что содержание определяемого элемента А завышено (по сравнению с возбуждением только первичным излучением).

Расчеты и экспериментальные исследования показывают: ослабление излучения образцами, отличающимися общим элементарным составом (при одинаковом содержании элемента А), может изменить интенсивность I_A более чем на порядок, а избирательное возбуждение может увеличить её в два раза. Ясно, что неучёт влияния общего состава анализируемого образца (через ослабление излучения и избирательное возбуждение) может в общем случае привести к весьма значительной погрешности в определении содержания элемента. Особенно если учесть, что количественный РФА в целом ряде случаев аналитической практики необходимо проводить с относительной точностью не хуже 1 % (или даже десятых долей процента).

Относительный «чистый» вклад ε эффекта избирательного возбуждения [10] можно попытаться определить экспериментально:

$$\varepsilon = \frac{I_A^B - I_A^{B^*}}{I_A^{B^*}}, \quad (2)$$

где: I_A^B – экспериментальная интенсивность флуоресценции определяемого элемента А в образце, содержащем «мешающий» элемент В (первый образец); $I_A^{B^*}$ – интенсивность элемента А в предположении, что во втором образце в той же концентрации (что и в первом образце) вместо элемента В присутствует «идеализированный» элемент В*, который ослабляет рентгеновское первичное излучение и флуоресценцию элемента А так же, как и сам элемент В, но не флуоресцирует. Ясно, что подобрать среду В* (с целью формирования второго образца), ослабляющие характеристики которой были бы эквивалентны элементу В, можно лишь весьма приближенно. Поэтому экспериментально определить ε можно только с очень низкой точностью. При этом концентрация элемента В не должна быть слишком малой.

Учёт избирательного возбуждения в настоящей работе выполнен по схеме, представленной на рис. 1. Анализируемый образец представляет собой плоскопараллельный слой толщиной d . Параллельный пучок первичного излучения падает на поверхность образца под углом φ и имеет интенсивность I_1 . Глубину «у» атомов А внутри образца

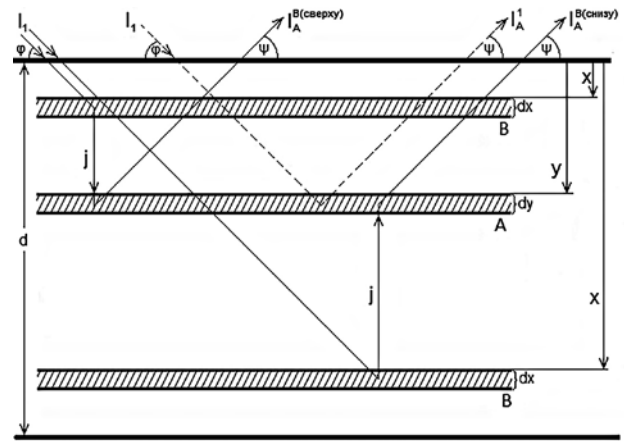


Рис. 1. Схема к расчёту эффекта избирательного возбуждения

будем отсчитывать от верхней поверхности по направлению оси у. Флуоресцентное излучение атомов элемента А элементарного (бесконечно тонкого) горизонтального слоя dy измеряется в направлении, образующем угол ψ с поверхностью; интенсивность I_A этого излучения измеряется на большом расстоянии от образца.

Тот же первичный пучок проходит на глубину x и возбуждает в элементарном слое dx уровень q' атомов элемента В образца. Флуоресцентное излучение элемента В выходит из элементарного слоя dx и под различными углами падает на слой dy , возбуждая флуоресценцию элемента А. Вместо потока излучения, испускаемого слоем dx во всех направлениях, будем рассматривать распространение потока флуоресценции элемента В в определённом «эффективном» направлении к поверхности слоя dy . На рис. 1 этот поток изображён в виде условного направления j : реально действует некоторое эффективное значение угла $\omega_{эфф}$. Это позволяет записать выражение для вклада в интенсивность флуоресценции элемента А элементарного горизонтального слоя dy , возбужденной флуоресцентным излучением мешающего элемента В слоя dx и вышедшей из слоя dy под углом ψ . Так как слой dy подвозбуждается с двух сторон, рассмотрение будем проводить с использованием двух «текущих» элементарных слоев dx (верхнего и нижнего). С целью компактной записи выражений dI_A^B , I_A^B , ε_1 и ε_2 постоянные коэффициенты – совокупность фундаментальных параметров и величины содержания C_A и C_B элементов А и В – опущены: появятся они (за исключением C_A) только в заключительных выражениях для относительного «чистого» вклада ε избирательного возбуждения.

Возбуждение флуоресценции слоя dy флуоресценцией «верхних» слоёв dx :

$$dI_A^{B(сверху)} = e^{-\frac{\mu_1}{\sin \varphi} x} dx \cdot e^{-\frac{\mu_B}{\sin \omega_{эфф}} (y-x)} dy \cdot e^{-\frac{\mu_A}{\sin \psi} y} = e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{эфф}}\right) x} dx \cdot e^{-\left(\frac{\mu_B}{\sin \omega_{эфф}} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right) y} dy. \quad (3)$$

Здесь и ниже μ_1 , μ_B , μ_A – линейные коэффициенты ослабления первичного излучения, флуоресценции «мешающего» (В) и определяемого (А)

элементов образца соответственно. Это позволяет записать интеграл:

$$I_A^{B(\text{сверху})} = \int_0^d e^{-\left(\frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)y} dy \int_0^y e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)x} dx. \quad (4)$$

или

$$\begin{aligned} I_A^{B(\text{сверху})} &= \int_0^d \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)y}}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \cdot e^{-\left(\frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)y} dy = \\ &= \frac{1}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \int_0^d \left[e^{-\left(\frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)y} - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)y} \right] dy = \\ &= \frac{1}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \cdot \left[\frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)d}}{\frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}} - \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)d}}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Перейдём к массовым коэффициентам ослабления:

$$I_A^{B(\text{сверху})} = \frac{1}{\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} - \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right) \cdot \rho^2} \cdot \left[\frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}\right)m}}{\frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}} - \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}\right)m}}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}} \right], \quad (6)$$

где $m = \rho d$ – поверхностная плотность образца.

Это позволяет для $\varepsilon_1 = \frac{I_A^{B(\text{сверху})}}{I_A^1}$, где I_A^1 – интенсивность флуоресценции, обязанной непосредственному возбуждению атомов определяемого элемента А первичным излучением, записать:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} - \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \cdot \left[\frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}\right)m}}{1 - e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}\right)m}} \cdot \frac{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}}{\frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}} - 1 \right]. \quad (7)$$

В формуле (7) и ниже – при записи вклада ε – величина квадрата объёмной плотности ρ образца опущена: она сокращается с величиной ρ^2 в полном выражении для интенсивности избирательного возбуждения ([2]: формула (1.5.24), с. 50; [11]: формула (1), с. 1664-1665)).

В случае массивного (толстого) образца (действие «верхних» слоёв) запишем:

$$\varepsilon_1^{\text{масс}} = \frac{1}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} - \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \cdot \left[\frac{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}}{\frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}} - 1 \right] = \frac{1}{\frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}}. \quad (8)$$

Возбуждение флуоресценции слоя dy флуоресценцией «нижних» слоёв dx :

$$\begin{aligned} dI_A^{B(\text{снизу})} &= e^{-\frac{\mu_1}{\sin \varphi}x} dx \cdot e^{-\frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}(x-y)} dy \cdot e^{-\frac{\mu_A}{\sin \psi}y} = \\ &= e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)x} dx \cdot e^{-\left(\frac{\mu_A}{\sin \psi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)y} dy. \end{aligned} \quad (9)$$

Это позволяет записать интеграл:

$$I_A^{B(\text{снизу})} = \int_0^d e^{-\left(\frac{\mu_A}{\sin \psi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)y} dy \int_y^d e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)x} dx = K + L. \quad (10)$$

Для «внутреннего» интеграла получим:

$$\int_y^d e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)x} dx = \frac{e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)y} - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)d}}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}}. \quad (11)$$

Для первого интеграла (K) получим:

$$K = \int_0^d e^{-\left(\frac{\mu_A}{\sin \psi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)y} dy \cdot \frac{e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)y}}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}}. \quad (12)$$

или

$$K = \frac{1}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \int_0^d e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)y} dy = \frac{1}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \left[\frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)d}}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}} \right]. \quad (13)$$

Для второго интеграла (L) получим:

$$\begin{aligned} L &= -\frac{e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)d}}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \int_0^d e^{-\left(\frac{\mu_A}{\sin \psi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)y} dy = \\ &= -\frac{e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)d}}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \cdot \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_A}{\sin \psi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)d}}{\frac{\mu_A}{\sin \psi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} = \\ &= \frac{e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)d} - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)d}}{\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)\left(\frac{\mu_A}{\sin \psi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Окончательно для интеграла $I_A^{B(\text{снизу})} = (K + L)$ запишем:

$$I_A^{B(\text{снизу})} = \frac{1}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \left[\frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)d}}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}} + \frac{e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_A}{\sin \psi}\right)d} - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)d}}{\frac{\mu_A}{\sin \psi} - \frac{\mu_B}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \right]. \quad (15)$$

Или, переходя к массовым коэффициентам ослабления, получим:

$$I_A^{B(\text{снизу})} = \frac{1}{\rho \left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} \right)} \left[\frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}\right)m}}{\rho \left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi} \right)} + \frac{e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}\right)m} - e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)m}}{\rho \left(\frac{\mu_{mA}}{\sin \psi} - \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} \right)} \right].$$

Это позволяет для $\varepsilon_2 = I_A^{B(\text{снизу})} / I_A^1$ записать:

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \left[1 + \frac{\frac{\mu_{mA}}{\sin \psi} - \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}}{\frac{\mu_{mA}}{\sin \psi} - \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \cdot \frac{e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}\right)m} - e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}\right)m}}{1 - e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}\right)m}} \right]. \quad (16)$$

Выражение для $\varepsilon_2^{\text{масс}}$ (действие «нижних» слоев) аналогично выражению для $\varepsilon_1^{\text{масс}}$ (8) и приведено в качестве слагаемого в заключительном выражении (18) для результирующей величины $\varepsilon^{\text{масс}}$.

Как и следовало ожидать, в случае $m \rightarrow 0$ величины ε_1 (7) и ε_2 (16) обращаются в нуль.

Окончательно величина полного подвозбуждения (подвозбуждение «сверху» + подвозбуждение «снизу») относительного «чистого» вклада избирательного возбуждения в случае ненасыщенного образца может быть оценена по формуле:

$$\varepsilon = 2MC_B(\varepsilon_1 + \varepsilon_2). \quad (17)$$

В случае насыщенного (массивного) образца расчётная формула имеет весьма простой вид:

$$\varepsilon^{\text{масс}} = 2MC_B(\varepsilon_1^{\text{масс}} + \varepsilon_2^{\text{масс}}) = 2MC_B \left(\frac{1}{\frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_{mA}}{\sin \psi}} + \frac{1}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mB}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}} \right). \quad (18)$$

Результаты сопоставлены с расчётом по формуле (7) работы [10] для массивного образца:

$$\varepsilon^{\text{масс}} = MC_B \left[\frac{\sin \varphi}{\mu_{m1}} \ln \left(1 + \frac{\mu_{m1}}{\mu_{mB} \cdot \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{\mu_{mA}} \ln \left(1 + \frac{\mu_{mA}}{\mu_{mB} \cdot \sin \psi} \right) \right]. \quad (19)$$

$$\text{где } M = \frac{\tau_{m1}^B \tau_{mj}^A (S_B - 1) \omega_B p_B}{2 \tau_{m1}^A S_B}; \quad (20)$$

ω_B и S_B – соответственно выход флуоресценции и скачок поглощения q -уровня элемента B ; p_B – вероятность испускания линии j элементом B , возбужденным на q -уровень; τ_{m1}^B – массовый коэффициент истинного (фотоэлектрического [18]) поглощения первичного излучения элементом B ; τ_{m1}^A – то же, для A ; τ_{mj}^A – то же, для флуоресцентной линии j в A .

Предварительные результаты моделирования

Значение эффективного угла $\omega_{\text{эфф}}$ получено приравниванием формулы [соотношения] (18) результату расчета $\varepsilon^{\text{масс}}$ для состава $C_A(\text{Ni}) = 0.1$; $C_B(\text{Zn}) = 0.9$ массивного образца по формуле (19). Длина волны монохроматического первичного излучения $\lambda_1 = 1 \text{ \AA}$, углы $\varphi = \psi = 45^\circ$. Синус угла составил $\sin \omega_{\text{эфф}} = 0.5932$ ($\omega_{\text{эфф}} \approx 36^\circ$). Величина $\omega_{\text{эфф}}$, очевидно, в некоторых пределах будет изменяться в зависимости от состава градуировочных образцов. Значения $\varepsilon^{\text{масс}}$ рассчитаны для 16 составов. Элементы, выбранные в качестве наполнителя H , приведены в первой колонке табл. 1. Значения массовых коэффициентов ослабления взяты из приложения III монографии [19]. Относительное среднее квадратическое отклонение от результатов расчета $\varepsilon^{\text{масс}}$ по формуле (19) составило 5 %.

Достигнутую степень адекватности $\varepsilon^{\text{масс}}$ для массивных образцов результатам расчета по фор-

муле (7) работы [10] следует ожидать и в случае ненасыщенных образцов, так как интенсивность флуоресценции массивного образца формируется путем суммирования действий элементарных флуоресцирующих слоев. Предварительные расчеты для ненасыщенных образцов подтвердили устойчивость и работоспособность формулы (17). Ниже приведен пример расчёта по формуле (17) для состава работы [10].

По аналогии с работой [20], в которой градуировка РФА плёночных образцов выполнена с использованием массивных образцов и формулы (8) [20], угол $\omega_{\text{эфф}}$ в случае плёночных образцов планируется устанавливать путём оценки $\varepsilon^{\text{масс}}$ для соответствующих массивных образцов и применять найденное значение $\omega_{\text{эфф}}$ при РФА с использованием формулы (17).

Последующее развитие подхода

Необходимость установления угла $\omega_{\text{эфф}}$ является значительным недостатком развиваемого приближенного подхода. Поэтому нами предпринята попытка отказа от определения $\omega_{\text{эфф}}$ в случае массивных образцов. Интегрирование по углу ω в пределах от 0 до $\pi/2$ выражения (18) позволило получить формулу для оценки $\varepsilon^{\text{масс}}$, не включающую угол ω . С помощью интеграла, отнесённого к величине интервала интегрирования, т.е. к величине $\pi/2$, дано точное определение действительного значения этой величины $\varepsilon^{\text{масс}}$.

Таблица 1

Сопоставление рассчитанных значений $\varepsilon^{\text{масс}}$ для составов $C_A(\text{Ni}) = 0.1$, $C_B(\text{Zn}) = 0.4$, $C_H = 0.5$ (содержания даны в долях единицы)

Наполнитель (H)	μ_{mA}^H	μ_{mB}^H	μ_{m1}^H	Расчет $\varepsilon^{\text{масс}}$ по формулам (23, 24, 27, 28)	Расчет $\varepsilon^{\text{масс}}$ по формуле (19)	Относительное отклонение, %
6 C	5.6	3.6	2.5	0.312	0.315	1.1
12 Mg	48	32	13	0.275	0.278	1.1
14 Si	76	50	20.5	0.239	0.241	0.8
16 S	110	75	31	0.179	0.179	0.0
20 Ca	200	140	59	0.168	0.168	0.0
22 Ti	222	155	69	0.141	0.140	-0.6
24 Cr	300	210	90	0.119	0.118	-1.0
26 Fe	400	270	110	0.145	0.132	-10.2
27 Co	55	300	125	0.250	0.263	5.0
29 Cu	64	44	143	0.207	0.209	0.6
38 Sr	150	103	47	0.201	0.202	0.5
40 Zr	157	110	50	0.188	0.188	0.2
42 Mo	180	127	57	0.113	0.112	-0.9
56 Ba	430	290	125	0.153	0.158	2.9
74 W	225	157	160	0.397	0.401	0.9
82 Pb	310	218	104	0.136	0.136	-0.3
Относительное среднее квадратическое отклонение σ , %						3

Выражение (18) разбили на 2 части. Для каждой из них осуществлена замена переменных и взяты интегралы, как показано ниже.

Первая часть:

$$\varepsilon_1^{\text{масс}} = \frac{1}{\frac{\mu_{\text{мБ}}}{\sin \omega_{\text{эфф}}} + \frac{\mu_{\text{мА}}}{\sin \psi}}; \quad (21)$$

Замена переменных:

$$x = \omega; a = \mu_{\text{мБ}}; b = \frac{\mu_{\text{мА}}}{\sin \psi}.$$

Общий вид интеграла:

$$\varepsilon_1^{\text{масс}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin x}{a + b \cdot \sin x} dx. \quad (22)$$

При вычислении интеграла возможны два случая [21]:

1) условие $a^2 > b^2$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{\text{масс}} = & \frac{\pi/2}{\mu_{\text{мА}}/\sin \psi} - \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\mu_{\text{мА}}/\sin \psi} \cdot \frac{2}{\sqrt{(\mu_{\text{мБ}})^2 - (\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2}} \cdot \arctg \frac{\mu_{\text{мБ}} + (\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)}{\sqrt{(\mu_{\text{мБ}})^2 - (\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2}} + \\ & + \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\mu_{\text{мА}}/\sin \psi} \cdot \frac{2}{\sqrt{(\mu_{\text{мБ}})^2 - (\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2}} \cdot \arctg \frac{\mu_{\text{мА}}/\sin \psi}{\sqrt{(\mu_{\text{мБ}})^2 - (\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2}}. \end{aligned} \quad (23)$$

2) условие $a^2 < b^2$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{\text{масс}} = & \frac{\pi/2}{\mu_{\text{мА}}/\sin \psi} - \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\mu_{\text{мА}}/\sin \psi} \cdot \frac{1}{\sqrt{(\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}} \cdot \\ & \ln \left| \frac{\mu_{\text{мБ}} + (\mu_{\text{мА}}/\sin \psi) - \sqrt{(\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}}{\mu_{\text{мБ}} + (\mu_{\text{мА}}/\sin \psi) + \sqrt{(\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}} \right| + \\ & + \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\mu_{\text{мА}}/\sin \psi} \cdot \frac{1}{\sqrt{(\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}} \cdot \ln \left| \frac{(\mu_{\text{мА}}/\sin \psi) - \sqrt{(\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}}{(\mu_{\text{мА}}/\sin \psi) + \sqrt{(\mu_{\text{мА}}/\sin \psi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}} \right|. \end{aligned} \quad (24)$$

Вторая часть:

$$\varepsilon_2^{\text{масс}} = \frac{1}{\frac{\mu_{\text{м1}}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\sin \omega_{\text{эфф}}}}. \quad (25)$$

Замена переменных:

$$x = \omega; a = \mu_{\text{мБ}}; b = \mu_{\text{м1}}/\sin \varphi.$$

Общий вид интеграла:

$$\varepsilon_2^{\text{масс}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin x}{a + b \cdot \sin x} dx. \quad (26)$$

3) условие $a^2 > b^2$

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{\text{масс}} = & \frac{\pi/2}{\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi} - \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi} \cdot \frac{2}{\sqrt{(\mu_{\text{мБ}})^2 - (\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2}} \cdot \arctg \frac{\mu_{\text{мБ}} + (\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)}{\sqrt{(\mu_{\text{мБ}})^2 - (\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2}} + \\ & + \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi} \cdot \frac{2}{\sqrt{(\mu_{\text{мБ}})^2 - (\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2}} \cdot \arctg \frac{\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi}{\sqrt{(\mu_{\text{мБ}})^2 - (\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2}}. \end{aligned} \quad (27)$$

4) условие $a^2 < b^2$

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{\text{масс}} = & \frac{\pi/2}{\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi} - \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi} \cdot \frac{1}{\sqrt{(\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}} \cdot \\ & \ln \left| \frac{\mu_{\text{мБ}} + (\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi) - \sqrt{(\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}}{\mu_{\text{мБ}} + (\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi) + \sqrt{(\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}} \right| + \\ & + \frac{\mu_{\text{мБ}}}{\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi} \cdot \frac{1}{\sqrt{(\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}} \cdot \ln \left| \frac{(\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi) - \sqrt{(\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}}{(\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi) + \sqrt{(\mu_{\text{м1}}/\sin \varphi)^2 - (\mu_{\text{мБ}})^2}} \right|. \end{aligned} \quad (28)$$

Таблица 2

Рассчитанные значения ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ (с учетом коэффициента $2MC_B$) для состава $C_A(Y) = 0.01$, $C_B(Mo) = 0.1$, $C_H(SiO_2) = 0.89$; m – поверхностная плотность образца (г/см²)

m	ϵ_1	ϵ_2	ϵ	m	ϵ_1	ϵ_2	ϵ
0.01	0.035	0.036	0.071	0.25	0.290	0.473	0.763
0.02	0.066	0.070	0.136	0.26	0.292	0.479	0.770
0.03	0.093	0.103	0.196	0.27	0.293	0.484	0.777
0.04	0.118	0.134	0.251	0.28	0.294	0.489	0.783
0.05	0.139	0.163	0.302	0.29	0.295	0.494	0.789
0.06	0.158	0.191	0.349	0.3	0.296	0.498	0.794
0.07	0.175	0.217	0.392	0.31	0.297	0.501	0.798
0.08	0.190	0.241	0.431	0.32	0.298	0.505	0.802
0.09	0.204	0.264	0.468	0.33	0.298	0.508	0.806
0.1	0.215	0.286	0.501	0.34	0.299	0.510	0.809
0.11	0.226	0.306	0.532	0.35	0.299	0.513	0.812
0.12	0.235	0.325	0.560	0.36	0.300	0.515	0.815
0.13	0.243	0.342	0.585	0.37	0.300	0.517	0.817
0.14	0.250	0.358	0.609	0.38	0.300	0.519	0.819
0.15	0.256	0.373	0.630	0.39	0.301	0.521	0.821
0.16	0.262	0.387	0.649	0.4	0.301	0.522	0.823
0.17	0.267	0.400	0.667	0.41	0.301	0.523	0.824
0.18	0.271	0.412	0.684	0.42	0.301	0.525	0.826
0.19	0.275	0.423	0.698	0.43	0.301	0.526	0.827
0.2	0.278	0.433	0.712	0.44	0.301	0.527	0.828
0.21	0.281	0.443	0.724	0.45	0.302	0.527	0.829
0.22	0.284	0.451	0.735	0.46	0.302	0.528	0.830
0.23	0.286	0.459	0.745	0.47	0.302	0.529	0.831
0.24	0.288	0.466	0.754	0.48	0.302	0.529	0.831

Формулу суммарной интенсивности получают сложением величин $\epsilon_{\text{масс}}$ и $\epsilon_2^{\text{масс}}$ для соответствующих конкретному образцу условий с учётом коэффициента $2MC_B$, где M – совокупность фундаментальных параметров (20), а C_B – содержание элемента В.

Обсуждение конечных результатов

Полученные результаты приведены в табл. 1. Они показывают удовлетворительное согласие с расчётом по формуле (19). Можно считать, что развиваемое соотношение обретает самостоятельность: уже нет необходимости определять $\omega_{\text{эфф}}$ с помощью формулы (19); нет и самого угла $\omega_{\text{эфф}}$.

Результаты расчёта по формуле (17) для ненасыщенных образцов (химический состав представлен в [10]) приведены в табл. 2. Значение эффективного угла $\omega_{\text{эфф}} = 32^\circ$ для этого расчёта получено приравнованием формулы [соотношения] (18) результату расчёта $\epsilon^{\text{масс}}$ для состава $C_A(Y) = 0.01$, $C_B(Mo) = 0.1$, $C_H(SiO_2) = 0.89$ массивного образца по формулам (23, 24, 27 и 28). Рис. 2 иллюстрирует качественное

согласие зависимости $\epsilon = f(m)$, построенной по данным табл. 2, с приведённой в работе [10].

Процесс избирательного возбуждения флуоресценции определяемого элемента А всегда сопровождается процессом ослабления первичного излучения (избирательное поглощение). Названные процессы неразделимы, и их необходимо рассматривать совместно, как некоторое возмущение [22]. Это позволило автору [22] физически обосновать

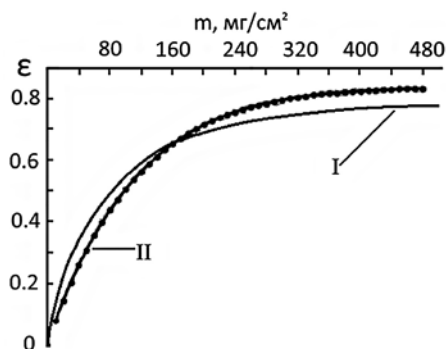


Рис. 2. Сопоставление зависимости $\epsilon(m)$ настоящей работы (II) и работы [10] (I)

вать направление РФА с поправками на возмущающее влияние элементов. Так, предложенный им способ анализа с теоретическими поправками на возмущение характеризуется значительно меньшими по абсолютной величине коэффициентами, чем традиционный способ теоретических поправок и поэтому менее чувствителен к погрешностям в концентрациях элементов, на которые вводятся поправки. При этом в процессе анализа – на этапе последующего учета ослабляющих свойств анализируемого материала (с использованием уже “невозмущенных” интенсивностей флуоресценции) – привлекается итерационный расчет [22] в варианте способа фундаментальных параметров [3-5, 16]. Но здесь [22] используются массовые коэффициенты ослабления исключительно для флуоресцентного излучения, то есть достигается простота реализации.

Учет возмущающих влияний выполнен Г.В. Павлинским [6] с соавторами применительно к целому ряду способов РФА. И может быть с высокой эффективностью, на наш взгляд, распространен на любые способы РФА насыщенных и ненасыщенных образцов гомогенных и гетерогенных материалов.

В практике РФА реализуется и вторая (альтернативная) возможность – отдельный учет эффектов ослабления и избирательного возбуждения [23-25]. Поэтому знание величины «чистого» вклада эффекта избирательного возбуждения необходимо как в случае отдельного учета эффектов ослабления и подвозбуждения, так и в случае учета «возмущающего» влияния. Таким образом, любое действительное повышение эффективности расчета (точность, достижение простоты схемы расчета) вклада избирательного возбуждения актуально.

Выводы

Применительно к оценке относительного «чистого» вклада ϵ эффекта избирательного возбуждения обоснован приближенный подход, при котором флуоресцентное излучение мешающего элемента В распространяется в виде потока, испускаемого элементарным горизонтальным слоем dx в направлении к поверхности элементарного горизонтального слоя dy (в котором рассматривается возбуждение флуоресценции определяемого элемента А), не изотропно, а в виде потока, сконцентрированного под некоторым эффективным углом $\omega_{эфф}$ в направлении плоскости (в пределах угла от $\omega = 0$ до $\omega = \pi/2$) так, что лучи падающий первичный, флуоресценция элемента В и перпендикуляр к поверхности образца в точке падения первичного луча лежат в этой плоскости. Очевидно, в качестве «этой» плоскости может служить и любая другая плоскость, нормальная поверхности образца и проходящая через точку падения падающего первичного луча. При этом, так как поток флуоресценции элемента В реально распространяется (в рассматриваемом случае) по полусфере [1, 18], а мы

сосредоточиваем его в названном направлении, то должны – в качестве «компенсации» – отказаться от введения традиционного сомножителя $(1/2) \cdot (1/4\pi R^2)$ (полусфера) [1, с. 300; 18, с. 273]. (Кстати, когда мы рассматриваем дополнительную флуоресценцию (избирательное возбуждение) элемента А (создаваемую в слое dy и регистрируемую на большом расстоянии R от образца), то тоже не делим на $4\pi R^2$. Но по другой причине: вклад ϵ относительный. И величины $1/4\pi R^2$, соответствующие избирательно-му возбуждению и возбуждению непосредственно первичным излучением, просто сокращаются).

Построенное приближение для оценки вклада $\epsilon_{масс}$ (как и формула В.Ю. Залесского, Г.В. Павлинского и Н.Ф. Лосева [2, 10, 11]) совершенно симметрично относительно массовых коэффициентов ослабления первичного $\mu_{м1}$ и флуоресцентного $\mu_{мА}$ излучения. В дальнейшем показано: в случае массивного образца развиваемый подход свободен от необходимости установления $\omega_{эфф}$.

Результаты расчета $\epsilon_{масс}$ для массивных образцов широкоизменяющегося состава согласуются с расчетом по формуле вышеназванных авторов (п.1) в пределах 3 %. Расчеты в случае ненасыщенных образцов также показали эффективность приближения для оценки вклада ϵ .

Простота реализации создает возможность обобщения развиваемого подхода при оценке величины ϵ на случай РФА пленок на подложке, когда используется не только флуоресценция пленки, но и флуоресценция подложки [26-28].

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 386 с.
2. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
3. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 225 с.
4. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 227 с.
5. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО «Наука», 1994. 264 с.
6. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 240 с.
7. Блохин М.А. Методы рентгеноспектрального анализа: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 1951, 24 с.
8. Sherman J. The correction between fluorescent X-ray intensity and chemical composition // ASTM. Spec. Techn. Publ. 1954. № 157. P. 27-33.
9. Sherman J. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures // Spectrochim. Acta. 1955. V. 7, no. 5. P. 283–295.
10. Залесский В.Ю. К расчету избирательного возбуждения при использовании вторичных рентгеновских спектров // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 17, вып. 4. С. 576-582.
11. Павлинский Г.В., Лосев Н.Ф. К оценке избирательного возбуждения рентгеновской флуоресценции в случае смешанного первичного излучения // Журнал технической физики. 1969. Т. 39, № 9. С. 1664–1675.

12. Rossiger V., Thomas H.-J. Quantitative XRF Analysis of Surface Layers: Procedure for the Determination of Thickness and Composition // X-Ray Spectrometry. 1990. V. 19. P. 211-217.
13. Rossiger V. Validity of a Simple Approximation for Enhancement Calculations // X-Ray Spectrometry. 1992. V. 21. P. 245-247.
14. Павлинский Г.В., Паньков Л.В. Вычислительное моделирование аналитических ситуаций при рентгенофлуоресцентном определении толщины и состава покрытий // Дефектоскопия. 1993. № 12. С. 72-82.
15. Финкельштейн А.Л. К расчёту интенсивности вторичной флуоресценции для порошковой среды при рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61, № 9. С. 17-21.
16. Павлинский Г.В. Рентгеновская флуоресценция: монография. Иркутск: изд-во ИГУ, 2013. 85 с.
17. Дуймакаев Ш.И., Сорочинская М.А. К вопросу оценки вклада избирательного возбуждения при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2014. № 1. С. 53-58.
18. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Изд. 2-е, переработанное. М.: ГИТТЛ, 1957. 518 с.
19. Биркс Л.С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда: пер. с англ. М.: Металлургия, 1966. 216 с.
20. Вершинина Н.В., Дуймакаев Ш.И., Чирков В.И., Вершинин А.С. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ многокомпонентных плёнок способом теоретических поправок // Заводская лаборатория. 1983. Т. 49, № 12. С. 23-25.
21. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы: пер. с англ. Изд. 4-е. М.: Наука, 1973. 228 с.
22. Павлинский Г.В. Способ рентгеноспектрального флуоресцентного анализа с поправками на возмущающее влияние элементов // Ж. аналит. химии. 1985. Т. 40, вып. 8. С. 1407-1416.
23. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Раздельный учет эффектов поглощения и избирательного возбуждения в методе теоретических поправок при рентгеноспектральном анализе // Заводская лаборатория. 1981. Т. 47, № 9. С. 53-56.
24. Котляров Я.Б., Плотников Р.И. Коррекция матричных эффектов в рентгеноспектральном анализе с помощью парциальных коэффициентов влияния // Аппаратура и методы рентгеновского анализа: Сб. статей ЛНПО «Буревестник». Вып. 25. Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1981. С. 211-216.
25. Кузнецов В.Ю., Дуймакаев Ш.И., Шполянский А.Я. Теоретический учет межэлементных влияний при рентгенорадиометрическом флуоресцентном анализе с измерением ослабляющих характеристик образца // Заводская лаборатория. 1988. Т. 54, № 2. С. 21-25.
26. Наумцев Ф.Е., Волков В.Ф., Лосев Н.Ф. Эффект подвозбуждения при флуоресцентном анализе ионно-имплантированных слоёв // Заводская лаборатория. 1988. Т. 54, № 4. С. 30-33.
27. Борходоев В.Я. Дополнительное возбуждение рентгеновской флуоресценции аналита в ненасыщенном слое с помощью подложки // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 1. С. 40-44.
28. Мазурицкий М.И., Дуймакаев Ш.И., Скибина Л.М. Методы РЭМ и РСФА для исследования и контроля морфологии поверхности металлополимерных плёнок // По-

верхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 8. С. 38-45.

REFERENCES

1. Blokhin M.A. *Metody rentgenospectral'nykh issledovaniy* [Methods of X-ray spectroscopic research]. Moscow, Fizmatgiz, 1959, 386 p. (in Russian).
2. Losev N.F. *Kolichestvennyi rentgenospektral'nyi fluorestsennyi analiz* [Quantitative X-ray fluorescence analysis]. Moscow, Nauka, 1969. 336 p. (in Russian).
3. Losev N.F., Smagunova A.N. *Osnovy rentgenospektral'nogo fluorestsennogo analiza* [Fundamentals of X-ray fluorescence analysis]. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 225 p. (in Russian).
4. Afonin V.P., Gunicheva T.N., Piskunova L.F. *Rentgenofluorestsennyi silikatnyi analiz* [X-ray fluorescence silicate analysis]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1984, 227 p. (in Russian).
5. Revenko A.G. *Rentgenospektral'nyi fluorestsennyi analiz prirodnikh materialov* [X-ray fluorescent analysis of natural materials]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1994, 264 p. (in Russian).
6. Pavlinskii G.V. *Osnovy fiziki rentgenovskogo izlucheniia* [Fundamentals of x-ray physics]. Moscow, Fizmatlit, 2007, 240 p. (in Russian).
7. Blokhin M.A. *Metody rentgenospektral'nogo analiza*. Avtoreferat diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Methods of X-ray analysis. Dr. phys. and math. sci. Extended abstract of diss.]. Moscow, 1951, 24 p. (in Russian).
8. Sherman J. The correction between fluorescent X-ray intensity and chemical composition. ASTM. Spec. Techn. Publ., 1954, no. 157, pp. 27-33.
9. Sherman J. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochim. Acta*, 1955, vol. 7, no. 5, pp. 283-295.
10. Zaleskii V.U. [About the calculation of selective excitation using the secondary X-ray spectra]. *Optika i Spektroskopiia* [Optics and Spectroscopy], 1964, vol. 17, no. 4, pp. 576-582 (in Russian).
11. Pavlinskii G.V., Losev N.F. [The estimation of selective excitation of X-ray fluorescence in the case of a mixed primary radiation]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Journal of technical physics], 1969, vol. 39, no. 3, pp. 1664-1675 (in Russian).
12. Rossiger V., Thomas H.-J. Quantitative XRF Analysis of Surface Layers: Procedure for the Determination of Thickness and Composition. X-Ray Spectrometry, 1990, vol. 19, pp. 211-217.
13. Rossiger V. Validity of a Simple Approximation for Enhancement Calculations. X-Ray Spectrometry, 1992, vol. 21, pp. 245-247.
14. Pavlinskii G.V., Pan'kov L.V. [Computer simulation of analytical situations when X-ray fluorescence determining the thickness and composition of coatings]. *Defektoskopiia* [Defectoscopy], 1993, no. 8, pp. 72-82 (in Russian).
15. Finkelshtein A.L. [About the calculation of the intensity of the secondary fluorescence for the powder medium when analyzing by XRF]. *Zavodskaiia laboratoriiia* [Industrial laboratory], 1995, vol. 61, no. 9, pp. 17-21 (in Russian).
16. Pavlinskii G.V. *Rentgenovskaia fluorestsentsiia: monografiia* [X-ray fluorescence: monograph]. Irkutsk, IGU Publ, 2013, 85 p. (in Russian).
17. Duimakaev Sh.I., Sorochinskaya M.A. [About the estimation of the contribution of selective excitation of X-ray fluorescence analysis]. *Izvestiia vuzov. Severo-Kavkazskii region. Estestvennye nauki*. [News of Higher Educational Institutions. Northern Caucasus. Natural sciences], 2014, no. 1, pp. 53-58 (in Russian).

18. Blokhin M.A. *Fizika rentgenovskikh luchej* [The physics of X-rays]. 2nd ed., revised. Moscow, GITTL, 1957, 518 p. (in Russian).
19. Birks L.S. *Electron probe microanalysis*. New York, Interscience Publishers, 1963. p 216 (Russ. ed.: Birks L.S. *Rentgenovskii mikroanaliz s pomoshch'iu elektronnoy Zonda*. Moscow : Metallurgiya Publ., 1966. 216 p.).
20. Vershinina N.V., Duimakaev Sh.I., Chirkov V.I., Vershinin A.S. [X-ray fluorescence analysis of multi-component films using the theoretical correction method]. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial laboratory], 1983, vol. 49, no. 12, pp. 23-25 (in Russian).
21. Dwight G.B. *Tables of Integrals and other Mathematical formulas* 3rd ed. New York, Macmillan company, 1957, 288 p. [Russ. ed.: Dwight G.B. *Tablitsy integralov i drugie matematicheskie formuly*. Moscow, Nauka Publ., 1973, 288 p.].
22. Pavlinskii G.V. [Method of X-ray fluorescence analysis with corrections for the disturbing effect of elements]. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of Analytical chemistry], 1985, vol. 40, no. 8, pp. 1407-1416 (in Russian).
23. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [Separate accounting for effects of absorption and selective excitation in the theoretical correction method under X-ray spectral analysis]. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial laboratory], 1981, vol. 47, no. 9, pp. 53-56 (in Russian).
24. Kotlyarov Ya. B., Plotnikov R.I. [Correction for matrix effects under X-ray spectral analysis using partial coefficients of influence] *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza: sbornik statei LNPO "Burevestnik"* [Instruments and methods of X-ray analysis: collection of articles of LNPO "Burevestnik"], 1981, no. 25, pp. 211-216 (in Russian).
25. Kuznetsov V.Yu., Duimakaev Sh.I., Shpolyanskii A.Ya. [Theoretical accounting for the interelement effects with the X-ray radiometric fluorescence analysis with measuring attenuating characteristics of the sample]. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial laboratory], 1988, vol. 54, no. 2, pp. 21-25 (in Russian).
26. Naumtsev F.E., Volkov V.F., Losev N.F. [Enhancement effect of the ion-implanted layers under the fluorescent analysis]. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial laboratory], 1988, vol. 54, no. 4, pp. 30-33 (in Russian).
27. Borkhodoev V.Ya. [Additional X-ray fluorescence excitation of the analyte in the unsaturated layer using the substrate]. *Analitika i Kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 40-44 (in Russian).
28. Mazuritskii M.I., Duimakaev Sh.I., Skibina L.M. [REM and RSFA for research and control of the surface morphology of metal-polymer films]. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron research], 2014. vol. 8, pp. 38-45 (in Russian).